

PAT-NO: JP405238894A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 05238894 A  
TITLE: IMPROVED SUPERCONDUCTIVE LAYER ON  
MONOCRYSTALLINE SUBSTRATE AND METHOD FOR PREPARING  
THE SAME  
PUBN-DATE: September 17, 1993

INVENTOR-INFORMATION:	COUNTRY
NAME	N/A
HUNG, LIANG-SUN	N/A
AGOSTINELLI, JOHN A	N/A
PAZ-PUJALT, GUSTAVO R	

ASSIGNEE-INFORMATION:	COUNTRY
NAME	N/A
EASTMAN KODAK CO	

APPL-NO: JP04262719  
APPL-DATE: September 7, 1992

INT-CL (IPC): C30B029/22, C23C014/08 , C30B019/00 ,  
H01B013/00 , H01L039/24

ABSTRACT:

PURPOSE: To increase the superconductive carrying capacity by epitaxially growing a superconductive crystalline oxide layer shown by a specified formula on a substrate having a monocrystalline oxide surface layer showing a perovskite crystallite structure.

CONSTITUTION: While using one ore more of MgO, ZrO

COPYRIGHT: (C) 1993, JPO

05/15/2003, EAST Version: 1.03.0002

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-238894

(43)公開日 平成5年(1993)9月17日

技術表示箇所

(51)IntCl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I
C 3 0 B 29/22	5 0 1 L	7821-4G	
C 2 3 C 14/08		7308-4K	
C 3 0 B 19/00	Z	9151-4G	
H 0 1 B 13/00	5 6 5 D	8936-5G	
H 0 1 L 39/24	Z A A B	8728-4M	

審査請求 未請求 請求項の数2(全10頁)

(21)出願番号 特願平4-262719

(22)出願日 平成4年(1992)9月7日

(31)優先権主張番号 7 5 5 9 7 4

(32)優先日 1991年9月6日

(33)優先権主張国 米国(US)

(71)出願人 590000846

イーストマン コダック カンパニー  
アメリカ合衆国, ニューヨーク14650, ロ  
チェスター, ステイト ストリート343

(72)発明者 リアンスン ハン

アメリカ合衆国, ニューヨーク 14580,  
ウェブスター, トーマス マリア サーク  
ル 20

(72)発明者 ジョン アルフォンズ アゴスティネリ  
アメリカ合衆国, ニューヨーク 14612,  
ロチェスター, ベットウッド レーン 60

(74)代理人 弁理士 青木 朗 (外3名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 単結晶性基板上の改質超伝導層及びその形成方法

(57)【要約】 (修正有)

【構成】 式:  $(P_2Sr_2Ca_nCu_{n+1}O_{6+2n-z})$   
Pは $Bi_{1-z}Pb_z$ を表し; nは0, 1又は2であり;  
zは0~0.30である)を満たす超伝導結晶性酸化物  
層を、単結晶性酸化物を有する基板に支持し、超伝導結  
晶性酸化層の結晶単位格子の少なくとも50%が、そのc  
軸を前記基板表面に対し垂直に、そしてその短軸を5°  
未満の偏位範囲内で相対的に角配列した状態で配向して  
いる。この薄フィルムは、(a)揮発性フィルム形成性  
溶剤並びに少なくとも1種の熱揮発性有機リガンドを含有  
するP, Sr, Ca及びCuの各々の金属リガンド化合  
物からなるコーティング溶液を基板上に塗布する工程;  
(b)コーティング物の揮発性成分を除去する加熱工  
程; (c)焼成工程;により形成する。

【効果】 より均一な微細構造の超伝導体を形成でき、  
高い超伝導電流密度を搬送できる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 酸化マグネシウム、(b) 酸化ジルコニウム及び酸化ハフニウムの少なくとも1種、並びに(c) ペロブスカイトからなる群より選ばれる酸化物により与えられる単結晶性酸化物表面を有する基板；並びに

式：



前記式中、

Pは $Bi_{1-z}Pb_z$ を表し；nは0、1又は2であり；  
そしてzは0～0.30である、を満たす、前記基板表面上にエピタキシ状に成長した超伝導結晶性酸化物層；  
からなり；前記の超伝導結晶性酸化物層が、互いに直交する関係にある2本の短軸と1本の長軸を各々有する結晶単位格子(unit cell) から構成される超伝導体であつて、

前記結晶単位格子の少なくとも50%が、そのc軸を前記基板表面に対し垂直に、そしてその短軸を5°未満の偏位範囲内で相対的に角配列(angularly aligned)状に配向していることを特徴とする超伝導体。

【請求項2】 (a) 酸化マグネシウム、(b) 酸化ジルコニウム及び酸化ハフニウムの少なくとも1種、並びに(c) ペロブスカイトからなる群より選ばれる酸化物により与えられる単結晶性酸化物表面を有する基板；並びに

式：



前記式中、

Pは $Bi_{1-z}Pb_z$ を表し；nは0、1又は2であり；  
そしてzは0～0.30である、を満たす、前記基板表面上にエピタキシ状に成長した超伝導結晶性酸化物層；  
からなり；前記の超伝導結晶性酸化物層が、互いに直交する関係にある2本の短軸と1本の長軸を各々有する結晶単位格子から構成される超伝導体の形成方法であつて、超伝導結晶性酸化物層を、

(a) 揮発性フィルム形成性溶剤並びに少なくとも1種の熱揮発性有機リガンドを含有するP、Sr、Ca及びCuの各々の金属リガンド化合物からなるコーティング溶液を基板上に塗布する工程；

(b) 加熱により、コーティング物の揮発性成分を除去する工程；及び

(c) 焼成(firing)により、コーティング物の残留成分を超伝導結晶性酸化物層に形成する工程；により形成する方法であつて、

(a) 少なくとも1種のフルオロ置換有機化合物をコーティング溶液中に、F：Srの原子比が少なくとも3：1になるように包含させ、そして

(c) 超伝導結晶性酸化物層を形成する際800～860℃の温度まで焼成する、ことにより、結晶単位格子の少なくとも50%が、そのc軸を前記基板表面に対し垂

直に、そしてその短軸を5°未満の偏位範囲内で相対的に角配列状に配向させることを特徴とする形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は超伝導体及びその形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】Agostinelli等の米国特許第4,950,643号明細書は、結晶性ビスマス、ストロンチウム、カルシウム、銅酸化物により形成される超伝導薄膜について開示している。これらのフィルムは、金属有機リガンド化合物、例えば、金属カルボキシレート状の最終酸化物の各金属成分を用意し；所望の化学量論比のこの金属リガンド化合物の溶液を基板上にスピニングし；加熱して有機リガンドを分解し；次に800～950℃の範囲の温度まで加熱してコーティングを結晶化することにより作成する。

【0003】高転移温度(>100°K)の超伝導結晶性ビスマス、ストロンチウム、カルシウム酸化物超伝導体は、Agostinelli等の方法により簡単に作成できる。しかしながら、担持可能な最高臨界電流密度(超伝導電流送電を可能にする最高電流密度)は他の薄膜形成方法を用いて達成されると報告されているもの程高くない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】結晶構造がさらに均一でしかも超伝導電流搬送容量が高い超伝導体に対するニーズが依然として存在する。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、(a) 酸化マグネシウム、(b) 酸化ジルコニウム及び酸化ハフニウムの少なくとも1種、並びに(c) ペロブスカイトからなる群より選ばれる酸化物から得られる単結晶性酸化物表面を有する基板；並びに

式：



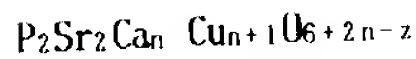
前記式中、Pは $Bi_{1-z}Pb_z$ を表し；nは0、1又は2であり；そしてzは0～0.30である、を満たす、前記基板表面上にエピタキシ状に成長した超伝導結晶性酸化物；からなる超伝導体に向けられている。

【0006】前記の超伝導結晶性酸化物層は、互いに直交する関係にある2本の短軸と1本の長軸を各々有する結晶単位格子(unit cell) から構成される。前記結晶単位格子の少なくとも50%が、そのc軸を前記基板表面に対し垂直に、そしてその短軸を5°未満の偏位範囲内で相対的に角配列した(angularly aligned)状態に配向している。

【0007】別の実施態様において、本発明は、(a) 酸化マグネシウム、(b) 酸化ジルコニウム及び酸化ハフニウムの少なくとも1種、並びに(c) ペロブスカイト

からなる群より選ばれる酸化物から得られる単結晶性酸化物表面を有する基板；並びに

式：



前記式中、Pは $Bi_{1-z}Pb_z$ を表し；nは0、1又は2であり；そしてzは0～0.30である、を満たす、前記基板表面上にエピタキシ状に成長した超伝導結晶性酸化物層；からなる超伝導体の形成方法に向けられている。前記の超伝導結晶性酸化物層は、互いに直交する関係にある2本の短軸と1本の長軸を各々有する結晶単位格子から構成されていて、この超伝導結晶性酸化物層は、

(a) 揮発性フィルム形成性溶剤並びに少なくとも1種の熱揮発性有機リガンドを含有するP、Sr、Ca及びCuの各々の金属リガンド化合物からなるコーティング溶液を基板上に塗布する工程；

(b) 加熱により、コーティング物の揮発性成分を除去する工程；そして

(c) 焼成(firing)により、コーティング物の残留成分を超伝導結晶性酸化物層に形成する工程；により形成する。

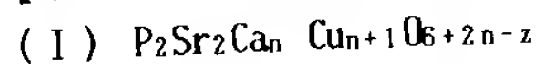
【0008】本方法は(a)′ 少なくとも1種のフルオロ置換有機化合物をコーティング溶液中に、F：Srの原子比が少なくとも3：1になるように包含させ、そして

(c)′ 超伝導結晶性酸化物層を形成する際800～860℃の温度まで焼成する、ことにより、結晶単位格子の少なくとも50%が、そのc軸を前記基板表面に対し垂直に、そしてその短軸を5°未満の偏位範囲内で相対的に角配列状に配向させることを特徴とする。

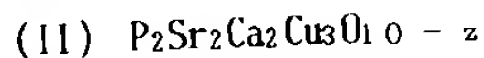
【0009】

【好ましい実施態様】本発明は、ビスマス、アルカリ土類及び銅の結晶性酸化物を含有する薄フィルム(<5μm)の結晶配列、したがって超伝導電流搬送容量の改良に向けられている。

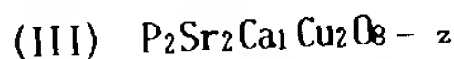
【0010】本発明は一般式：



前記式中、Pは $Bi_{1-z}Pb_z$ を表し；nは0、1又は2であり；そしてzは0～0.30である、を満たす一群の酸化物に適用可能である。特に好ましいものは、一般式：



前記式中、P及びzは式(I)において定義したとおりである、により示される2223組成物、及び一般式：



前記式中、Pは式Iにおいて定義したとおりであり、zは0～0.2である。により示される2212組成物である。

【0011】式Iの酸化物は適当に結晶化すれば、超伝導性薄フィルムを生成することができる。超伝導性に適合する単位格子結晶構造を、単結晶性基板表面Ss上に

配向した状態で図1に示す。単位格子の最長ディメンションであるc軸は基板表面に対し垂直に配向され、矢印cに平行である。単位格子の残りの2本の直角な(互いに垂直)軸は基板表面と並行で矢印a及び矢印bと並行である。5個の単位格子サブ単位1、2、3、4及び5を基板表面上に示してあるが、各サブ単位は、c軸(最長軸)に沿って相対的に置き換えた(a)部及び(b)部を含む。b軸(中位の長さの軸)方向におけるサブ単位に対する短軸サブ単位の振動の故に、単位格子の正式な結晶学上の定義要件を満たすには、b軸に沿って5個のサブ単位が必要である。単位格子a軸(最短軸)の長さは1サブ単位である。c軸に並行な単位格子面の各々は(すなわち、図1に示したように垂直単位格子面)また軸aと軸bの1つに対し並行に配向されていることに注意されたい。

【0012】式Iの酸化物は、nの値次第で、3種の異なる超伝導結晶構造のいずれか1つを形成することができる。zが0であり(すなわち、鉛が存在しない場合)、nが2、1又は0である場合は、それぞれ図2、3又は4に略図として示した構造が得られる。これらの図では、黒球は銅を表し、標識されていない球は酸素を表し、B、C及びSとして標識した球はビスマス、カルシウム及びストロンチウムをそれぞれ表す。視覚化を容易にするために、原子の一部がサブ単位に含まれる場合にも原子全体を示している。(サブ単位の縁端又は面上の原子の一部のみが実際にはサブ単位中に包含されることに注意されたい。)各(a)サブ単位の原子の中心列は各(b)サブ単位の4つのコーナー列をつくり、その逆もいえる。実際の単結晶フィルムでは、(a)サブ単位により形成される層厚さの増加分と(b)サブ単位により形成される層厚さの増加分の差は、a軸及びb軸の各々に沿ってサブ単位を半分相対シフトさせたものである。

【0013】式Iを満たす従来の超伝導薄フィルムにおいては、結晶性酸化物の単位格子のc軸は、図1に示したように基板表面に対して垂直に配向している。短軸(a軸及びb軸)は基板表面に対し並行であり、各単位格子のa軸とb軸は直角の関係にある。しかしながら、薄フィルムの全表面に亘って、異なる角度で配向した短軸の配列が広範囲に存在する。

【0014】従来の結晶性酸化物薄フィルム中の単位格子の短軸の配列からの従来の角偏位を図5に示す。結合した矢印対の各々は、そのフィルムの領域中の基板表面に対して垂直に見える短軸の配向を示すものである。結合対の各々の矢印の交点の角度は90°であるが、別のフィルム領域では短軸の配向がかなりの角偏位を示すのが観察される。

【0015】ある領域のフィルムと次の領域のフィルムでの短軸配向に角偏位が存在すると高角粒子間境界線(high angle intergrain boundaries)により分離され



た多数の個々の微結晶フィルムセグメント（以下粒子又は微結晶と称す）を生ずる。粒子境界（図5には図示せず）は、各短軸対を各隣接非配列短軸対から分離する。個々の微結晶粒子の基板表面に垂直に見える投影面積は、平均すると典型的に約 $100\mu\text{m}^2$ 未満である。個々の粒子面積は高角粒子間境界線の数と逆比例する。すなわち、粒子の平均投影面積が小さければ小さい程、高角粒子間境界線の数は多くなり、薄フィルム内の超伝導に対する内部破壊も大きくなる。このようにして、従来の薄フィルムには超伝導電流搬送容量が有意に限定されるという欠点があった。

【0016】本発明においては、c軸の配向のみならず、短軸の配向についても高度にマッチさせた状態で、超伝導結晶性酸化物層を単結晶性基板表面上にエピタキシ状に成長させる。各場合に、超伝導層を形成する単位格子の少くとも50%（好ましくは70%以上、最適には90%以上）が、そのc軸を基板表面に対し垂直に、そしてその短軸を $5^\circ$ 未満の偏位範囲内で相対的に角配列状に配向している。

【0017】c軸が基板表面に対して垂直に配向するという特徴は、薄フィルム中の実質的にすべての単位格子について実現可能であり、c軸の垂直からの全偏位は $2^\circ$ 未満（ $1^\circ$ 未満であることが多い）であることが観察される。

【0018】c軸の分布は、ロッキングカーブ分析により測定する。単位格子の結晶短軸の配向はX線極点図分析法により測定する。これらの手法は当業者により理解されており、B.D. Cullity, Elements of X ray Diffraction, 第2版, Addison-Wesley, Reading, M., 第8章及び第9章（その開示は引用することにより本明細書に包含する）に具体的に示されている。この手法によれば、X線の点源は薄フィルムの表面から反射し、配向された薄フィルム内の一組の選ばれた並行結晶面を有する配向薄フィルムは反射面に対し並行である。次に、薄フィルムを、選ばれた結晶面に対して直角な軸のまわりを回転させる。広範囲の回転角（方位角と称す）にわたる反射は広範囲の単位格子軸配向を示すが、理想的配列は、1つ1つが $90^\circ$ の回転角で隔てられる4つのスポット反射として認められる。実際には、最も近接した配列においてさえも、少くとも小さい回転方位角に対するスポットを生じる。

【0019】極点図分析法を、図5に示すタイプの従来のフィルムに適用すると、大きな方位角の反射が観察される（ある1つの粒子と次の粒子では、短軸の角偏位がほぼランダムであることを示す）。

【0020】図6は、式Iの組成を満たす結晶性酸化物薄フィルムを示しており、短軸対は各々フィルムの異なる領域の短軸配向を表している。図5と同様に、c軸はすべて、下に位置する基板表面（図示せず）に対して垂直であるが、しかし図5と異なり、短軸対は、大部分フ

ィルムのある領域から次の領域まで角配列状にある。X線ポールフィギュア分析法を用いると、 $5^\circ$ よりはるかに小さい方位角に対する近接ポイント（すなわち、狭い方位角）反射が観察され、実際の観察では $4^\circ$ 未満のポイント偏位、典型的には $2^\circ$ のオーダーのポイント偏位である。このことは、図6に示す短軸対の領域から領域への角偏位が著しく減少したことを示すものである。

【0021】結晶性酸化物フィルムの単位格子角は直角なので、短軸が角配列状にあることがいったん測定されれば、結晶構造中の高角粒子間境界線の著しい減少が実現する。単位格子が直角に配列されていれば、短軸対の角偏位がほとんどない限り、フィルムの隣接領域のa軸及びb軸が相対的に並行であるか又は垂直に配向しているかは重要ではなくなることに注目されたい。換言すれば、図5及び図6では、示されている各対の短軸のどちらがa軸又はb軸として標識されているかに拘らず、実際的に同一の特性が得られる。

【0022】基板表面に対し並行面にある短軸対の角配列を最高にすることにより、フィルム中を流れる電流は著しく減少した数の高角粒子間境界線に遭遇する。このことは薄フィルムの電流搬送容量を増加させ、そして超伝導性の条件の下に搬送することができる最高電流を相当増加させるものである。

【0023】本発明によれば、薄フィルム、すなわち $5\mu\text{m}$ 未満の厚さのもの（最も普通には厚さが $2\mu\text{m}$ 未満のもの、最適には厚さが $1\mu\text{m}$ 未満のもの）であって、高い超伝導電流密度及び高い超伝導温度の両者を示すものを得ることができる。液体窒素の温度（ $77^\circ\text{K}$ ）より高い超伝導開始（オンセット）温度（ $T_0$ ）が、式Iの組成物を用いて実現することができ、 $100^\circ\text{K}$ より高い超伝導転移温度（ $T_c$ ）が意図されている。最高の超伝導温度は、式Iのnが2である場合に実現し、nが1又は0の場合は幾分低い温度が実現する。nが0の場合は $T_0$ 及び $T_c$ は先に述べた $77^\circ\text{K}$ 及び $100^\circ\text{K}$ よりかなり低くなる。

【0024】前記したような結晶性酸化物薄フィルムの配向を達成するためには、結晶性酸化物のエピタキシ状の成長を可能にする単結晶性基板表面を用意する必要がある。換言すれば、薄フィルム結晶性酸化物の配向は単結晶性基板表面の結晶配列に由来する。ペロブスカイト結晶構造を示す基板表面は、配向した結晶性酸化物薄フィルムの形成を助けるのに特に合致している。基板表面を形成するための好ましいペロブスカイトの例は、ストロンチウムチタネート、ランタンアルミネート、ランタンガリウム酸化物及びカリウムタンタレートである。ペロブスカイトに加えて、単結晶酸化マグネシウム（マグネシア）、酸化ハフニウム（ハフニア）及び酸化ジルコニウム（ジルコニア）もまた配向した結晶性酸化物薄フィルムを支持する基板表面の形成に有用な材料である。

ハフニウムとジルコニウムはほぼ同一の化学的及び物理

的特性を有し、交換して使用することも又は任意の比率で混合して使用することもできる。ハフニアとジルコニアでは、後者の方が高価ではないので当該技術分野においてははるかに多く用いられている。イットリア安定化ジルコニア（原子ベースでジルコニウムの5～15%をイットリウムで置換）は超伝導フィルムの作成に広く使用されてきた単結晶基板である。他の結晶面配向も可能であるが、配向した結晶性酸化物薄フィルムの付着用基板により得られる結晶面は{100}面であることが好ましい。

【0025】これら基板は、要求される単結晶表面を与えることが可能な任意の都合のよい形態をとることができる。例えば、基板は単一の単結晶材料により全体が形成される一体素子であってよい。あるいは、基板は、1層又はそれ以上の層がその上にエピタキシ状に成長して、要求される単結晶性基板表面を形成するような単結晶性支持体構造を含んでいてもよい。例えば、H. Ishida 及び K. Azuma の "Oriented Growth of  $\text{SrTiO}_3$  Films on Si (100) Substrates Using In-Situ Cleaning by Excited Hydrogen", Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 116, 1988, Material Research Society, 369～375 頁に開示されているように、例えば、単結晶性シリコンウエーファ上に、ストロンチウムチタネートの単結晶層をエピタキシ状に成長させ; D.K. Fork, F.A. Ponce, J.C. Tramontana 及び T.H. Geballe の "Epitaxial  $\text{MgO}$  on Si (001) for Y-Ba-Cu-O Thin-Film Growth by Pulsed Laser Deposition", Appl. Phys. Lett., 58(20), 1991年5月20日, 2294～2296頁に開示されているように、マグネシアの単結晶性層をエピタキシ状に成長させる。H. Schmidt, K. Hradil, W. Hosler, W. Wersing, G. Gieres 及び R.J. Seebock の "Epitaxial  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  Thin Films on Sapphire Using a Y-Stabilized  $\text{ZrO}_2$  Buffer Layer", Appl. Phys. Lett., 59(2), 1991年7月8日, 222～224 頁により開示されているように、イットリア安定化ジルコニアの単結晶層をサファイア（単結晶性アルミナ）上に成長させる。

【0026】適切な単結晶基板表面を与えることができる先に列挙した材料に加えて、更に別の材料が、ビスマス、ストロンチウム、カルシウム、銅酸化物のものと同様の結晶構造を形成できることが知られており、望ましい場合には適切な単結晶基板表面を得るために用いることができることが認められている。このタイプの材料でそれ程普通に用いられるものでないものの例としては、Takekuraの米国特許第5,032,571号のものであり、この特許明細書には  $\text{Bi}_2(\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x)_4\text{Cu}_3\text{O}_4$  ( $x=0.05-0.4$ ,  $y=8-12$ );  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ;  $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ;  $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ;  $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ;  $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ;  $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_{15}\text{O}_{18}$ ;  $\text{Ba}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_{15}\text{O}_{18}$ ; 及び  $\text{Pb}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_{15}\text{O}_{18}$  のような単結晶基板材料が開示されている。

【0027】結晶性酸化物薄フィルムのエピタキシ状付

着を支えることができる基板を選択することは必須であるが、しかし、それだけでは前記の単位格子の軸配列を達成するのには不十分である。短軸の配列を達成させるためにはフィルムの付着操作を更に改良することが求められる。基板選択の他に、例えば、Agostinelli 等の米国特許第4,950,643号（引用することによりその開示を本明細書中に包含する）に記載されている薄フィルム形成のいわゆる "MOD" 法を改良することにより本発明は可能になった。

10 【0028】MOD法においては、フィルムに取込むべき金属（すなわち、式I、II又はIIIの金属）は各々金属リガンド化合物状の出発材料として用いられ、各金属リガンド化合物は少なくとも1種の熱揮発性有機リガンドを含む。有機リガンドは、そのフィルム形成能により選ばれる。一般に、有機リガンドのフィルム形成能は、それらが含有する炭素原子の数の相関として、そして鎖分枝、環状炭化水素及び枝状炭化水素鎖が、直鎖の炭化水素より少ない炭素原子で優れたフィルムを形成することができることの相関として増加する。典型的に、約30個までの炭化水素を含む有機リガンドが選ばれる。個々の金属リガンドは2個という少ない炭素原子を有することができるが（すなわち、個々の金属酢酸塩が実施可能である）、しかし好ましくは6～20個の炭素原子を含む。組成物のフィルム形成特性を改良するには、10～30個の炭素数の、炭化水素類もしくは置換炭化水素、好ましくは枝状鎖炭化水素類もしくは枝状鎖置換炭化水素、例えば、テルペン類を添加してフィルム形成を助けることができる。

30 【0029】フィルム形成特性に基づいて選択することに加えて、金属リガンド化合物は、それらの蒸発性よりもむしろ熱分解性に基づいて選ばれる。金属有機リガンド化合物（金属有機化合物及び有機金属化合物を含む）、例えば金属アルキル類、アルコキシド類、 $\beta$ -ジケトン誘導体及び有機酸類、例えば、カルボン酸類の金属塩が好ましい金属リガンド化合物となる。蒸発による銅の損失を最少にするためにカルボン酸金属として銅を用いるのが好ましい。

40 【0030】金属有機化合物のための好ましい有機リガンドの例としては金属ブチレート、2-エチルヘキサノエート、ナフテネート、ネオデカノエート、ブトキシド、イソプロポキシド、ロジネート（例えば、アビエネート）、シクロヘキサノブチレート及びアセチルアセネートが挙げられる。フィルム形成剤の例としては、2-エチルヘキサノ酸、ロジン（例えば、アビエチン酸）、エチルラクテート、2-エチルオキシエチルアセテート及びピネンが挙げられる。

【0031】金属リガンド化合物及びフィルム形成剤のための適切な熱分解性もしくは揮発性溶剤を用いることができる。好ましいフィルム形成性溶剤の例としてはト

50 ルエン、2-エチルヘキサノ酸、 $n$ -ブチルアセテ

ト、エチルラクテート、アロパノール、ピネン及びミネラルスピットが挙げられる。

【0032】フルオロ置換有機化合物（本明細書においては、炭化結合に1個又はそれ以上のフッ素を含有する化合物を意味するものとして用いられる）を金属有機コーティング中に添加すると、前記したような単位格子軸配列が得られるとの知見が、全く予想しないことであったが得られた。フッ素が焼成により脱けた後に、結晶性酸化物中にフッ素が残留するという証拠は全く判明しないので、この結果はさらに驚くべきことである。

【0033】単位格子軸配列を達成するための、フルオロ置換有機化合物の効果は、金属リガンドコーティング中にフッ素原子に対するストロンチウムが限定比で存在すると得られるものである。F : Sr 原子比が2 : 1では、単位格子軸配列は得られない。少くとも3 : 1のF : Sr 原子比が単位格子軸配列に必要であり、少くとも4 : 1のF : Sr 原子比が好ましい。一般に8 : 1以上にF : Sr 原子比を高めてもさらなる利点は得られないが、悪影響を与えることなくF : Sr 原子比を10 : 1又はそれ以上まで高めることは可能である。4 : 1 ~ 50 : 1のF : Sr 原子比が一般に好ましく、8 : 1 ~ 20 : 1の原子比が最適である。

【0034】必須のフッ素含有物は、金属有機リガンドコーティング中に、炭素結合に対して1個又はそれ以上のフッ素を有する適切な有機化合物を導入することにより添加することができる。フルオロ置換有機化合物は必要なフッ素原子を供給する際のそれらの有用性にのみ基づいて選ぶことができるが、先に検討したフィルム形成特性を満足するフルオロ置換有機化合物を選んで、コーティング中にフッ素原子を確実に均質分散させることが好ましい。本発明の特に好ましい態様において、金属有機化合物及び/又はフィルム形成剤のリガンドはフルオロ置換であり、それにより、コーティング生成の際更に別の成分を包含させる必要性を除外する。フルオロ置換されていない金属有機化合物を類似のフルオロ置換金属有機化合物と配合して、ちょうど望ましいフッ素とストロンチウムの比を達成することが特に意図されている。ストロンチウム有機リガンド化合物中にフルオロ置換基を包含させることにより、ストロンチウムに対するフッ素の比を最も高レベルの正確さで実現できる。これによれば、他の成分を配合する際の変動値とは関係なくF : Sr 比を得ることができる。

【0035】指定の比でそして所望のF : Sr 比で、式I、II又はIIIの金属を含有するコーティング組成物をいったん配合したら、このコーティング組成物を任意の適切なコーティング法により単結晶基板表面に塗布する。スピネクastingは、スピネクasting層の厚さ及び均一性の両者をコントロールすることができるので、特に好ましい技法である。スピネクastingは約1.5  $\mu\text{m}$  までの厚さの層を被覆するのによく適して

いるが、スピネクasting層は典型的に厚さ1.0  $\mu\text{m}$  未満である。

【0036】金属有機化合物のコーティングに続いて、コーティングの有機成分を熱により揮発もしくは分解するのに十分な温度まで加熱する。選ばれた有機成分の相関として除去温度は変動するが、600°Cの温度では有機残渣は全く残留しない。この温度は、コーティングから有機残渣を除去するのに必要な温度を十分に超えているが、結晶性酸化物形成に必要な温度よりはなお十分に低い。

【0037】溶剤の除去と同時に有機リガンドの熱分解のために、加熱後のコーティングは最初にコーティングしたものよりはるかに薄い。1回のスピネクasting工程を用いて得られるものより厚い結晶性酸化物コーティングが望ましい場合には、スピネクasting工程及び加熱工程を、所望厚さの結晶性酸化物フィルムを達成するまで連続して1回又は数回繰り返してもよい。連続してコーティング工程及び加熱工程を行うとまた、基板の汚染（もし存在するならば）からコーティングをより良好に保護する利点も得られる。

【0038】有機残渣の除去後の、コーティングの単位格子軸配列を有する結晶性酸化物への転化は、800 ~ 860°Cの範囲の温度で達成することができる。結晶化温度は、コーティングの鉛含有量及び形成される結晶形の両者の相関となる。2101、2212及び2223結晶形は、その形成にやや高温を必要とする。2101結晶形にとって、好ましい焼成温度は800 ~ 840°Cの範囲内である。2212結晶形にとって好ましい焼成温度は800 ~ 850°Cの範囲内であり、この温度はAgostinelli等により教示された2212結晶形にとって好ましい範囲である850 ~ 920°C以下である。2223結晶形にとって好ましい焼成温度は800 ~ 860°Cの範囲内であり、この温度は、この結晶形を形成するのに典型的に用いられる焼成温度である約890°Cよりはるかに低い。

【0039】望ましい場合には、前記のコーティング工程、加熱工程及び焼成工程を連続して2回又はそれ以上繰り返して、平均粒子投影面積が増加した薄フィルムを作成してもよい。

【0040】具体的に検討した特徴以外については単位格子配列結晶軸を有する。結晶性酸化物の構造は任意の適切な慣用形をとることができる。例えば、薄フィルムは、別段の記載以外は先に引用したAgostinelliにより教示されるように形成することができる。

【0041】

【実施例】特に断らない限り、すべての重量%は総重量に基づいている。

【0042】例1（対照）

2 : 2 : 1 : 2の原子比でビスマス、ストロンチウム、カルシウム及び銅を含有する金属有機リガンド組成物



(以下2212前駆体1と称す)を、ビスマス2-エチルヘキサノエートを含むビスマス前駆体組成物、ストロンチウムシクロヘキサジブチレートを含むストロンチウム前駆体組成物、カルシウム2-エチルヘキサノエートを含むカルシウム前駆体組成物及び銅2-エチルヘキサノエートを含む銅前駆体組成物を混合することにより調製した。18.73重量%のビスマスを含有する前記のビスマス前駆体、及び4.10重量%のカルシウムを含む前記のカルシウム前駆体は、Agostinelli等の米国特許第4,950,643号明細書に記載されているように調製した。前記のストロンチウム前駆体は、ストロンチウム濃度が19.4重量%であることを示す分析を付けて市販されているストロンチウムシクロヘキサジブチレートであった。銅濃度6.31重量%の銅前駆体は、酢酸銅2.0gを2-エチルヘキサノ酸8.0gと混合することにより調製した。個々の前駆体を1:0.438:0.405:0.903の重量比で混合し、次に加熱して固体が残っていない状態まで沸騰させる。2212前駆体1は1g当り約 $1.63 \times 10^{-4}$ モル(形成されるべき2212結晶性酸化物に基づいて)の濃度であった。そのフィルム形成特性を高めるために、7重量%のKodak 2315(商標名、ロジン)をすべてのロジンが溶解するまで緩やかに加熱しながら添加した。

【0043】2212前駆体1を酸化マグネシウムの{100}結晶面上に4000rpmで20秒間スピニングした。この被覆フィルムを次にホットプレート上で450℃の熱分解温度まで加熱した。次にこのスピニングを空气中865℃の温度で10分間焼成した。

【0044】顕微鏡試験は、1~2 $\mu$ mの範囲の平均粒子有効円直径(ECD)を有する、基板表面上の多結晶性コーティングの存在を示した。c軸配列のX線回析分析によれば、c軸が誤配列された粒子が多数存在することを示した。

【0045】超伝導開始温度 $T_0$ は76°Kと測定された。臨界電流密度は温度が下がると共に徐々に増加し、40°Kで約 $1 \times 10^4$  A/cm<sup>2</sup>の値に達した。温度に対して測定した磁気感受率は強い磁場依存性を示し、分子間電導性は乏しくそして限界電流が低いことを立証した。

【0046】この対照例は、単結晶マグネシア基板表面上に高レベルのc軸誤配列がある、超伝導2212ビスマス、ストロンチウム、カルシウム、銅酸化物を製造する従来法により低い限界電流となったことを立証する。

【0047】例2(対照)

本例は、最終フィルムを、コーティング工程、加熱工程及び焼成工程を4回繰り返し、繰り返し毎に60nmの厚さの層(ホットプレート加熱後に測定)を形成した以外、例1の工程を繰り返した。4層コーティングの全厚

さは250nmであった。

【0048】ロッキングカーブ分析によれば、基板表面に対して直角のc軸配向高度に存在することが示され、c軸配向の微結晶の50%は0.3~0.4°未満直角から偏位していた。短軸のX線回析分析によれば、高度の角の誤配列の存在が示された。このことは図7において、約40°の範囲に亘って3つの異なるピークが存在し、12~13°の角が隣接ピークを分離していることにより実証される。

【0049】超伝導発生温度は80℃であり、臨界電流は依然として低く、磁気感受率はなお強い磁界依存性を示した。

【0050】この対照例は、短軸の角誤配列でのc軸配列は、コーティングの超伝導電流搬送容量を改良するには不十分であることを立証するものである。

【0051】例3

(a) 2212前駆体1に、1:0.17(F:Srの原子比は8:1)の比でヘptaフルオロ酸を混合し、次いで焼成を30分間820℃で行った。他は例1の操作を繰り返した。ある粒子は30~50 $\mu$ mの中で数百 $\mu$ mの長さであった。

【0052】Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8+x</sub> フィルムのロッキングカーブ分析によれば、例2のものと同様、基板表面に対して直角なc軸が高度に配向されていることが判明した。しかしながら、例2と異なり、この薄フィルムは短軸もまた高度に角配列されていることを実証した。このことは、図8において、僅か2°の角度に広がった単一の回析ピークにより実証される。

【0053】超伝導発生温度は81°Kと測定された。臨界電流密度は温度が下がるにつれて徐々に増加し、40°Kで約 $9 \times 10^4$  A/cm<sup>2</sup>の値に達した。温度に対して測定した磁気感受率は例1と比較し磁場依存性ははるかに弱かった。

【0054】本例は、フルオロ置換有機化合物を初期コーティングの際導入することにより、c軸配列及び短軸の角配列の両者が実現できることを実証するものである。単位格子配列が高くなると、例1と比較して臨界電流は9倍増加した。コーティング中にフルオロ置換有機化合物を添加すると焼成温度を45℃低下させることができることも重要である。

【0055】例4(対照)

コーティングを、ストロンチウム、チタネート、ペロブスカイトの{100}単結晶表面上に行った他は例1を繰り返した。

【0056】形成された薄フィルムについては、結晶構造及び電導性は例1と本質的に同じであった。

【0057】この薄フィルムの顕微鏡写真を図9に示す。

【0058】例5

(a) 2212前駆体1を1:0.17の比(F:Sr

の原子比は8:1)でヘptaフルオロ酪酸と混合し、次いで焼成を30分間820℃で行った他は例4の操作を繰り返した。

【0059】X線回折、光学顕微鏡及びラマンスペクトル測定によれば、c軸は基板表面上に直角に配列し、短軸もまた角配列していることが判明した。基板表面上の微結晶の配列を図10に示す。X線極点図試験によれば、結晶単位格子の短軸の角配列を立証する狭いスポットパターンが示されている。

【0060】容量感受率測定によれば、磁場依存性は例4の薄フィルムのもより10倍低いことを示し、例4のものと比較して、超伝導電流搬送容量が大巾に増加したことを示唆している。

【0061】本例は、フルオロ置換有機化合物を初期コーティングの際添加すると、結晶性酸化物の軸配列、したがって薄フィルムの超伝導電流搬送容量を増加させる効果があることを実証している。本例は更に、本発明の利点を発揮させるのに、ペロブスカイト結晶構造を示す基板表面が有用であることを実証するものである。

【0062】例6

初期コーティング組成物中に導入するヘptaフルオロ酪酸の量を減じることにより、コーティング中のF: Srの原子比を4:1まで減じた他は、例5を繰り返した。

【0063】薄フィルム結晶及び電導性は例5のものと同じであった。

【0064】例7 (対照)

初期コーティング組成物中に導入するヘptaフルオロ酪酸の量を減じることにより、コーティング中のF: Srの原子比を2:1まで減じた以外は例5を繰り返した。

【0065】形成された薄フィルムの外観は、例1の薄フィルムと同様に粒状であったが、粒子の平均ECDは5~6 $\mu$ mまで増加した。

【0066】本例は、2:1のF: Sr 原子比は、本発明の最少限の利点以上を実証するのには有機化合物のフルオロ置換が不十分であることを実証している。

【0067】

【発明の効果】本発明方法によれば、より均一な微細構造の超伝導体を形成する利点が得られる。本発明の超伝導体は、比較的形成操作を用いて従来得られてきたものと比較して、より高い超伝導電流密度を搬送することができる。加えるに、熱により金属有機リガンド化合物を分解する従来法と比較して、より低い焼成温度で、より良好な品質の超伝導フィルムをより容易に得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】単結晶性基板表面上の単位格子の等軸略図である。

【図2】2223単位格子サブ単位の等軸略図である。

【図3】2212単位格子サブ単位の等軸略図である。

【図4】2201単位格子サブ単位の等軸略図である。

【図5】従来の超伝導酸化物コーティングの平面詳細図である。

【図6】本発明要件を満たす超伝導酸化物コーティングの平面詳細図である。

【図7】相対散乱強度に対するX線回折散乱角のプロットである。

【図8】相対散乱強度に対するX線回折散乱角のプロットである。

【図9】薄フィルムの顕微鏡写真である。

【図10】薄フィルムの顕微鏡写真である。

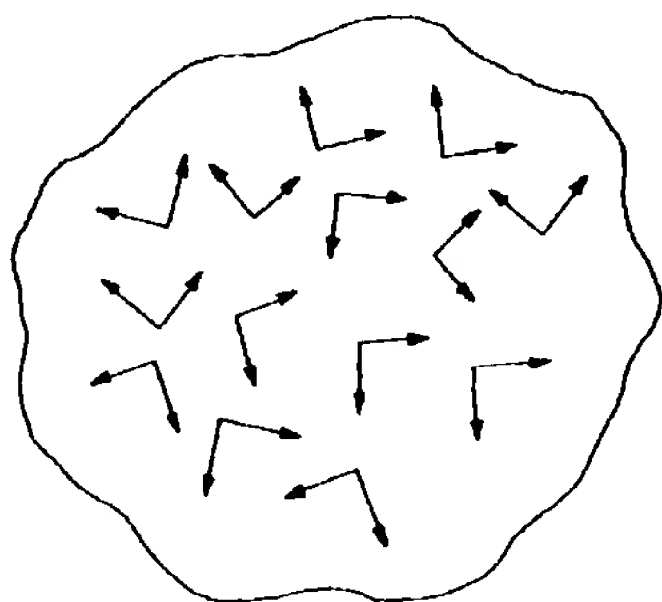
【符号の説明】

Ss...基板表面

(a)...サブ単位

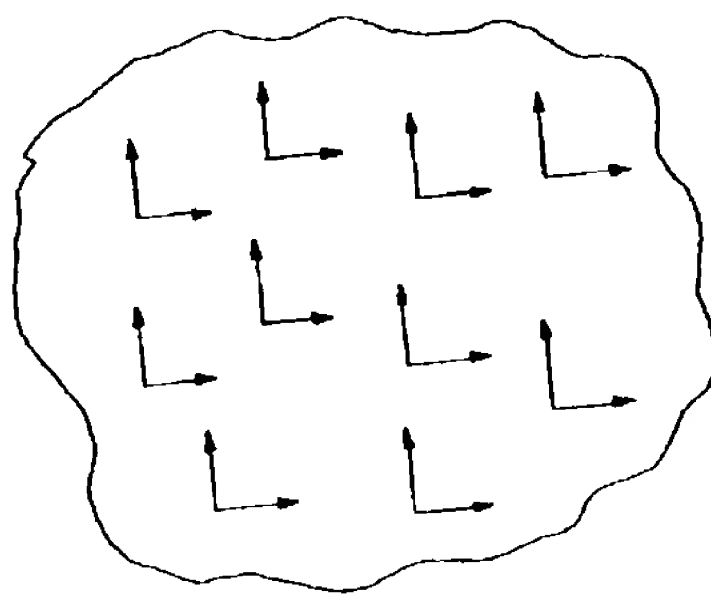
(b)...サブ単位

【図5】



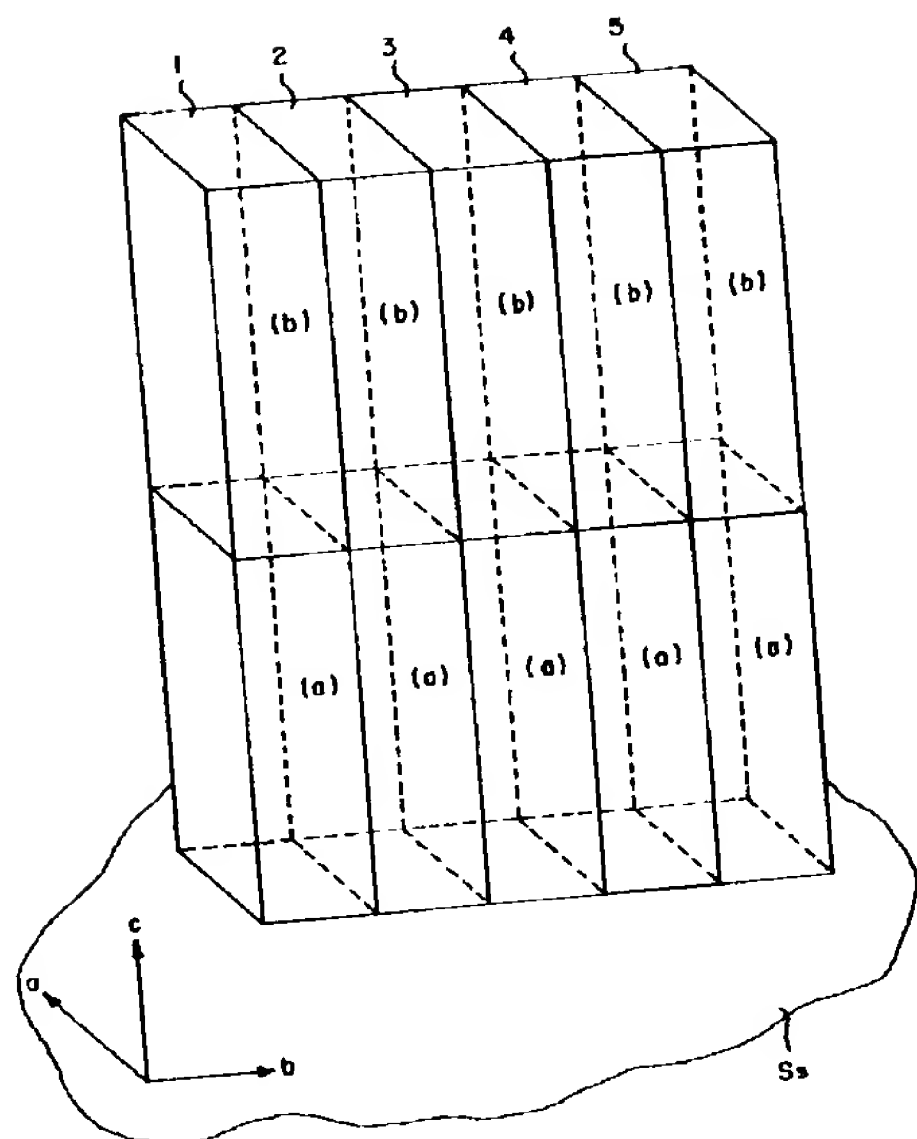
(従来技術)

【図6】

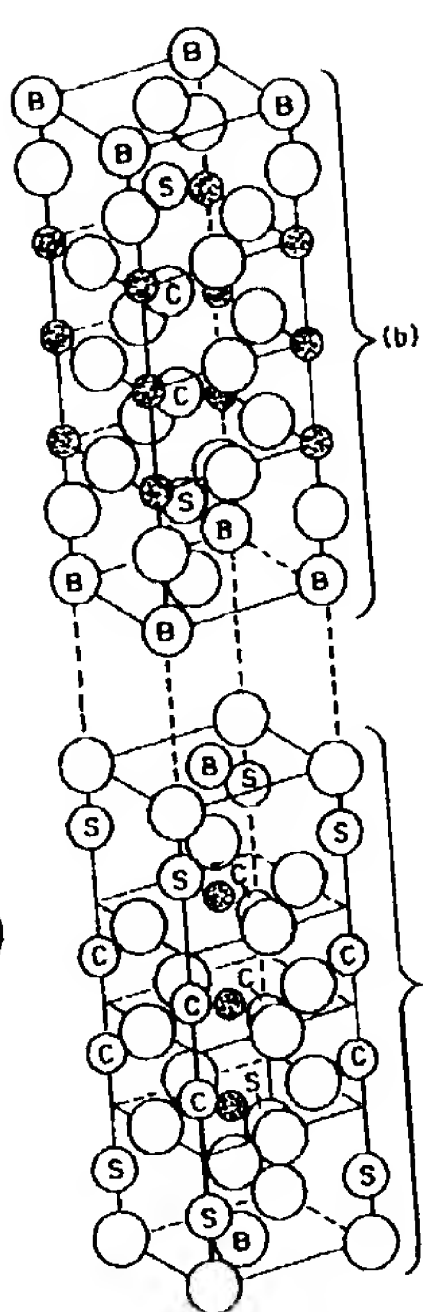


(9)

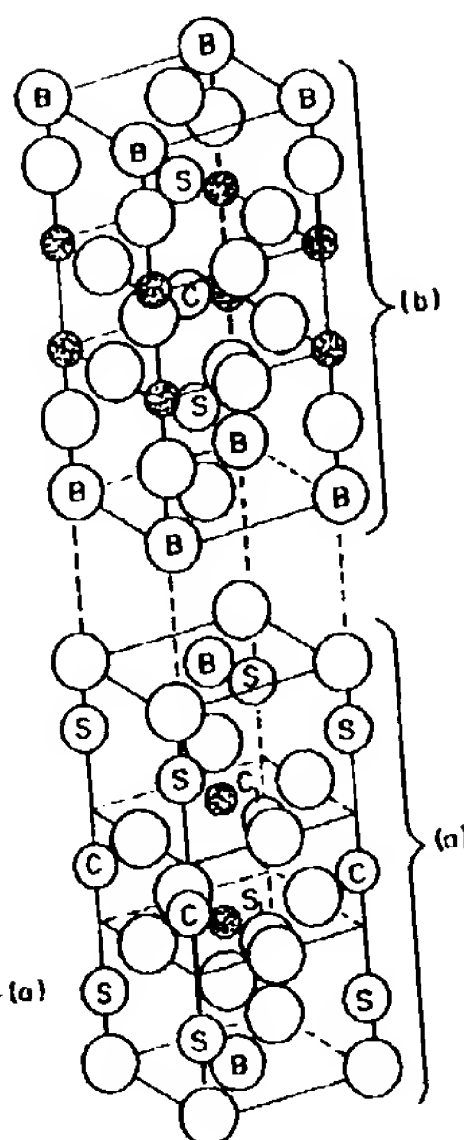
【図1】



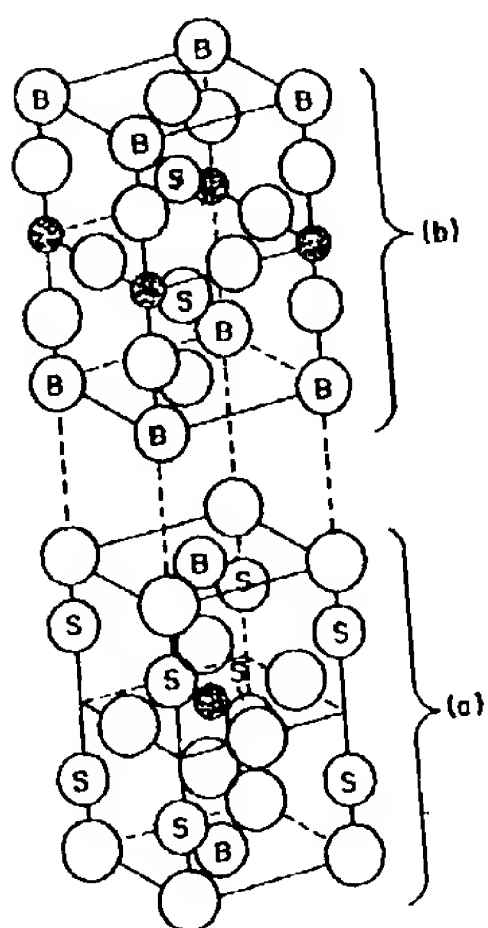
【図2】



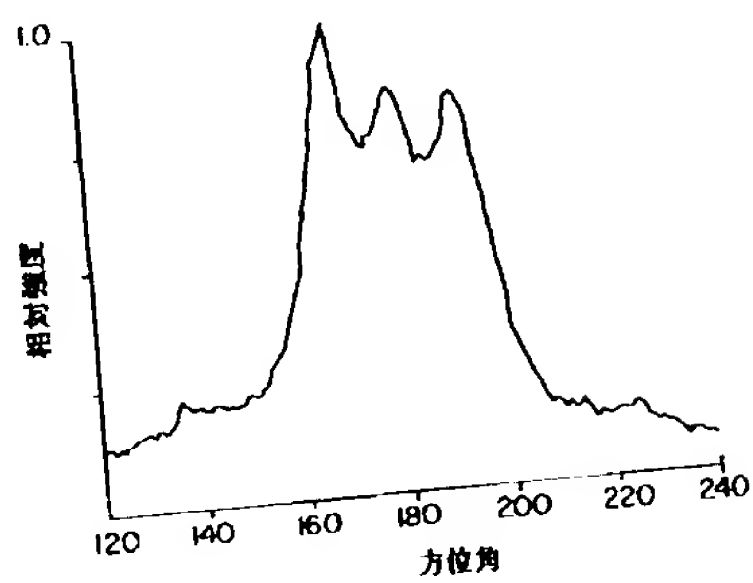
【図3】



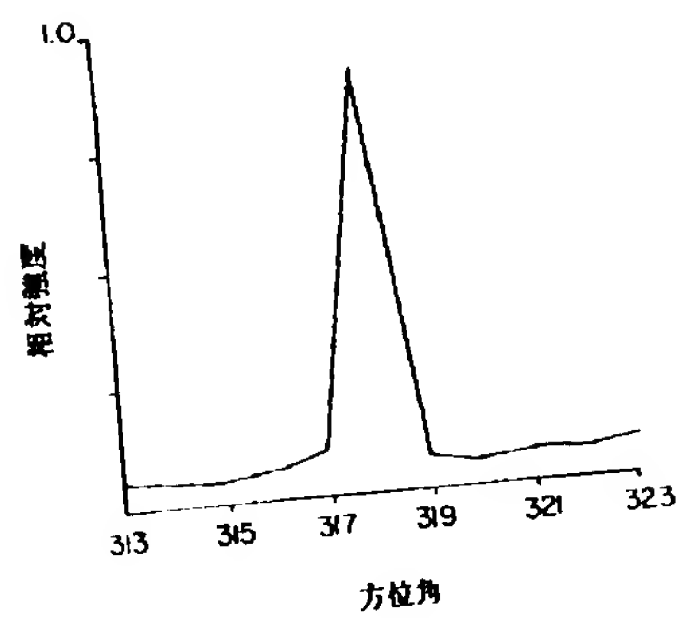
【図4】



【図7】

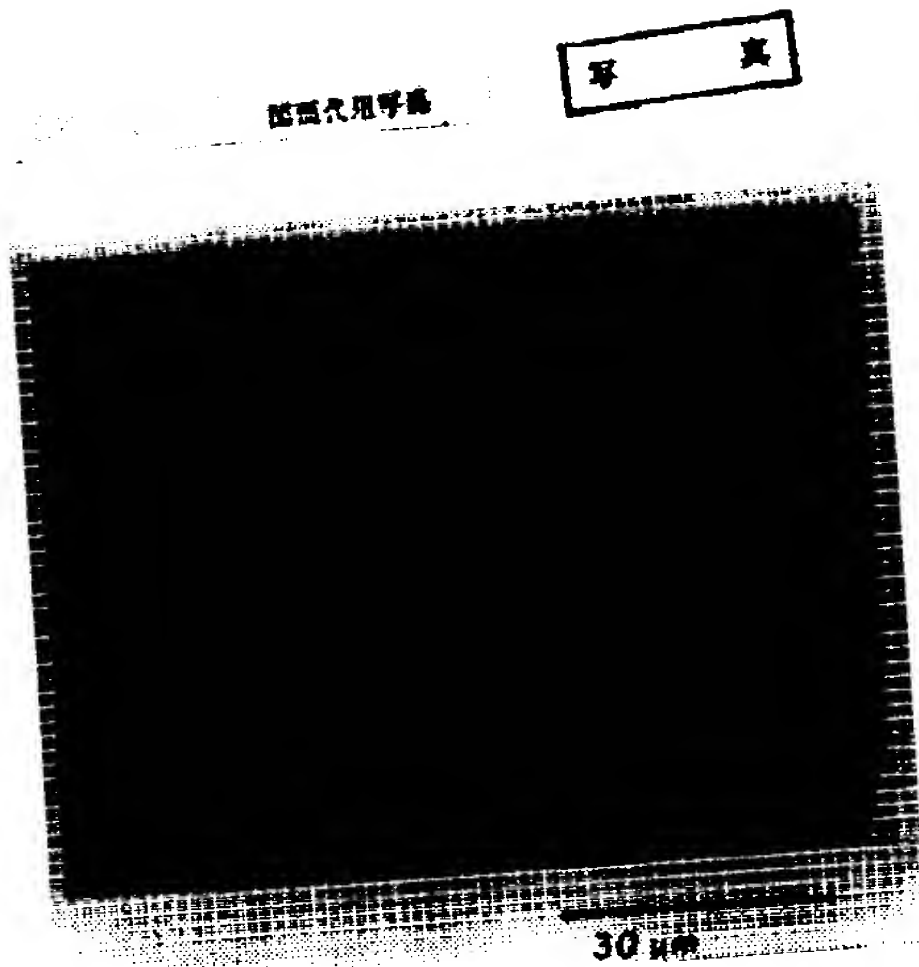


【図8】



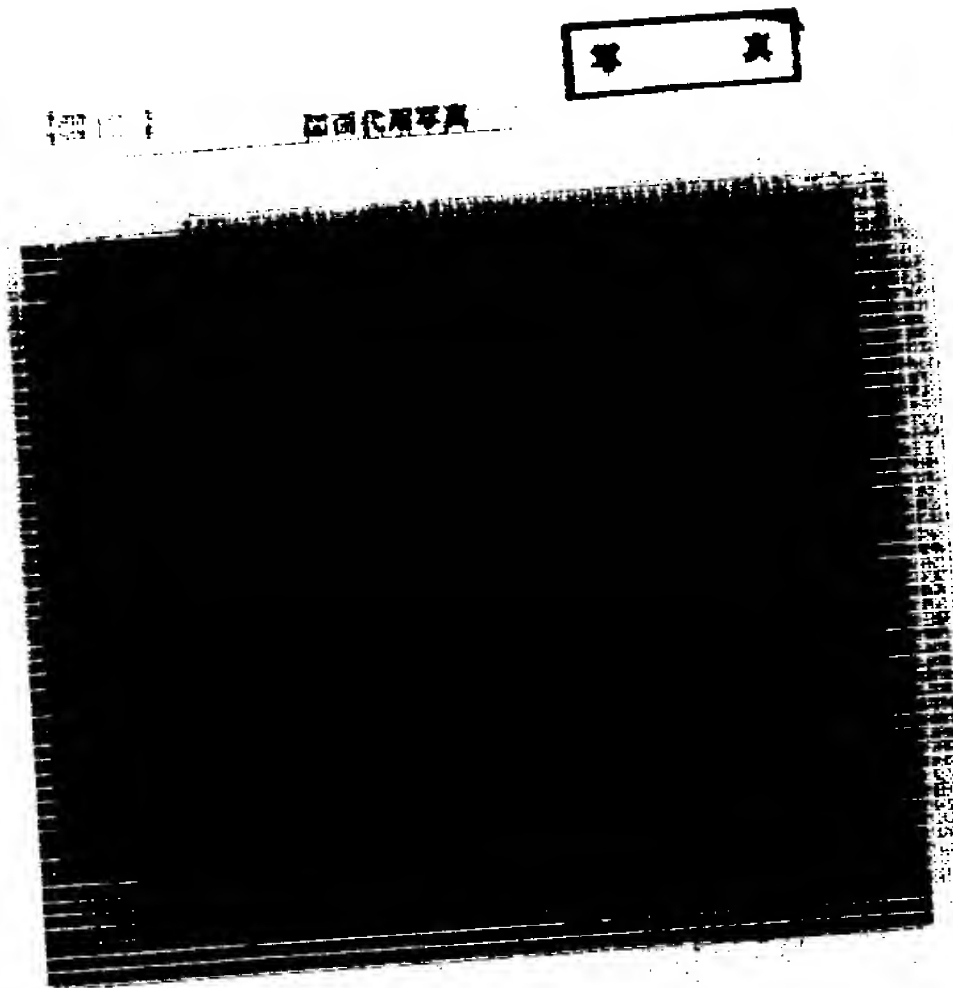
(10)

【図9】



(写真)

【図10】



(写真)

フロントページの続き

(72)発明者 グスタボ ロバート パズーアジャルト  
アメリカ合衆国、ニューヨーク 14620、  
ロチェスター、シェパード ストリート  
114